

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-8805

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 J 35/08

識別記号

庁内整理番号

Z 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-176206

(22) 出願日 平成5年(1993)6月23日

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 福武 素直

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 大橋 和彦

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 浦上 明

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有触媒及び触媒反応装置

(57) 【要約】

【目的】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を高含有率で強固に結合させてなる触媒及び触媒反応装置を提供する。

【構成】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を担持させたものであって、該触媒金属は、親水性高分子を介して該ペレット状担体の少なくとも表面部に結合していることを特徴とする金属含有触媒。原料供給口と処理物排出口を有する容器内に、前記触媒を充填してなる触媒反応装置。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を担持させたものであって、該触媒金属は、親水性高分子を介して該ペレット状担体の少なくとも表面部に結合していることを特徴とする金属含有触媒。

【請求項 2】 親水性高分子が、含フッ素モノマーと親水基含有モノマーとのコポリマーである請求項 1 の触媒。

【請求項 3】 多孔質フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレンからなるものである請求項 1 又は 2 の触媒。

【請求項 4】 触媒金属が、担体表面から 0.01～0.1mm までの深さの範囲に分布している請求項 1～3 のいずれかの触媒。

【請求項 5】 原料供給口と処理物排出口を有する容器内に、請求項 1～4 のいずれかの触媒を充填してなる触媒反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属含有触媒及び触媒反応装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多孔質フッ素樹脂を担体として用い、この担体に触媒金属を担持した構造の触媒は知られている（特公昭 57-45614 号、特公昭 59-19732 号、実開昭 60-83042 号、特開平 3-27693 4 号等）。ところで、このような触媒においては、触媒金属は、化学めっき法、金属コロイド付着法、金属塩溶液含浸法等の方法により、触媒担体であるフッ素樹脂に結合されている。しかしながら、フッ素樹脂は、表面不活性であり、しかも撥水性や撥油性に富むため、その樹脂担体に多量の触媒金属を強固に結合させることは非常に困難である。また、従来の触媒では、触媒金属は樹脂担体の表面上に析出した構造のもので、表面から担体内部深く分布するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を高含有率で強固に結合させてなる触媒及び触媒反応装置を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を担持させたものであって、該触媒金属は、親水性高分子を介して該ペレット状担体の少なくとも表面部に結合していることを特徴とする金属含有触媒が提供される。また、本発明によれば、原料供給口と処理物排出口を有する容器内に、前記触媒を充填してなる触媒反応装置が提供される。

【0005】 本発明において触媒担体として用いる多孔質フッ素樹脂は、連続した微細孔（透孔）を有するものであればよく、その細孔を形成させる手段も特に限定されず、延伸や拡張、発泡、抽出等が採用される。また、フッ素樹脂の種類は特に限定されず、各種のものが用いられる。本発明で用いる好ましいフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンであるが、その他、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等も使用し得る。本発明においては、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、特に延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンの使用が好ましい。

【0006】 本発明で触媒担体として好ましく用いる多孔質フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンの延伸物からなり、平均細孔直径：50μm 以下、好ましくは 0.1～10μm、空孔率：15～95%、好ましくは 50～95% を有するものである。このようなフッ素樹脂については、特公昭 56-45773 号、特公昭 56-17216 号、米国特許第 4187390 号に詳述されている。触媒担体の形状は、ペレット状である。ペレット状担体には、例えば、円柱状、角柱状、円管状、角管状、球形状等各種の形状のものが包含される。その担体の寸法は、通常、直径：1～10mm、好ましくは 3～5mm、長さ：2～20mm、好ましくは 4～10mm 程度である。

【0007】 本発明で用いる担体樹脂には、その細孔内に親水性高分子を付着結合させるが、この場合の親水性高分子としては、親水基を有する各種のポリマーを用いることができる。親水基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、ピロリドン基、イソシアネート基、イミダゾール基、リン酸基、N-置換されていてもよいアミド基、N-置換されていてもよいアミノ基、スルホンアミド基等を挙げることができる。また、またそれらの親水基の活性水素には、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシドが付加反応されていてもよい。

【0008】 親水性高分子としては、水溶性のものも使用可能であるが、特に、有機溶媒には可溶性を示し、水又は水溶液に対して幾分の可溶性を示すもの、好ましくは実質的に水不溶性を示すものの使用が好ましい。また、耐熱性、耐アルカリ性及び耐酸性にすぐれたものであることが好ましい。

【0009】 親水性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、でん粉、カルボキシルメチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ソーダ、グルテン、コラーゲン、カゼイン等の親水性を有する各種の合成及び天然高分子が使用可能であるが、特に担体樹脂に対する付着結合性の点から、含フッ素親水性高分子の使用が有利である。この

3

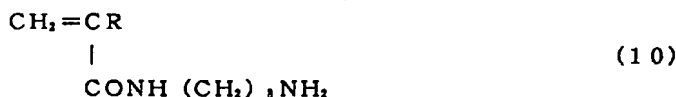
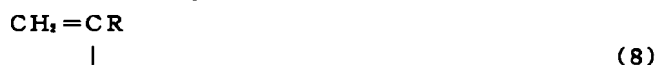
ような含フッ素親水性高分子は、フッ素含有エチレン性不飽和モノマーと、フッ素を含まない親水基含有ビニルモノマーを共重合化させることにより得ることができる。フッ素含有モノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、モノクロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【0010】好ましいフッ素含有モノマーは、次の一般*



前記式において、Rは水素、フッ素、メチル基、エチル基、トリフルオルメチル基 (CF_3) 又はペンタフルオルエチル (C_2F_5) である。Rfは炭素数4~21のパーフルオロアルキル基を示す。

【0011】一方、親水基含有モノマーとしては、前記した各種の親水基を有するビニルモノマー及びそれらの親水基の活性水素にアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させたモノ*



前記式中、Rは水素又はメチル基であり、n及びmは1以上の整数である。含フッ素モノマー及び親水基含有モノマーはいずれも一種又は二種以上であってもよい。また、前記含フッ素モノマーと親水基含有モノマーには、必要に応じ、さらに、他のビニルモノマー、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステル、トリメチロールプロパンの如き多価アルコールとアクリル酸又は

4

*式で示すことができる。



前記式中、Zはフッ素又は水素を示し、X及びYは水素、フッ素、塩素及びトリフルオロメチル ($-\text{CF}_3$) の中から選ばれる。

【0013】また、他の好ましいフッ素含有モノマーは、次の一般式で示すことができる。

※マーも好適のものである。酢酸ビニルのように、共重合化後、加水分解することにより親水基含有コポリマーを与えるものも使用される。

【0012】親水性モノマーの具体例としては、ビニルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のような不飽和カルボン酸の他、以下に示す如きアクリル酸やメタクリル酸のアルキレンオキシド付加体が挙げられる。

メタクリル酸とのエステル等を併用することができる。

【0013】本発明で好ましい親水性高分子として用いられるビニアルコールとフッ素含有モノマーとのコポリマーは、ビニルアセテートとフッ素含有モノマーとのコポリマーをケン化し、コポリマーに含まれるアセテート基をヒドロキシル基に変換することにより得ることができる。この場合、コポリマーに含有されるアセテート基

は、必ずしもその全てをヒドロキシル基に変換させる必要はなく、アセテート基のヒドロキシル基への変換はコポリマーが親水性を有する程度まで行えばよい。

【0014】本発明において好ましく使用される含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率は、重量基準で、通常2%~60%、好ましくは10%~60%、更に好ましくは20%~60%である。含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率が多すぎると、耐熱性は良くなるもののポリマーの親水性が低下する。一方、フッ素含有率が少なすぎると含フッ素親水性コポリマーの担体樹脂に対する接着性が小さくなり、耐熱性も小さくなる。本発明で好ましく用いる含フッ素親水性コポリマーにおいて、その親水基当量は、一般に、45~700、好ましくは60~500、更に好ましくは60~450である。この親水基当量が45未満の場合、含フッ素親水性コポリマーの溶解度が非常に大きくなり、そのコポリマーは水で担体樹脂から溶出されやすくなり、一方、親水基当量が700より大きくなると親水性が小さくなりす*

コポリマー

コポリマー中の
のモル比

コポリマー中の
含フッ素モノマー
単位のモル%

$(CF_2=CF_2)_x/(VOH)_y$

X=1, Y=40	2.4	4.2	45.5
1, 30	3.2	5.5	46.4
1, 20	4.8	7.9	48.0
1, 10	9.1	14.3	53
1, 4	20	27.5	68
1, 1	50	53.1	143
10, 1	91	72.8	1043

$(CF_2=CFH)_x/(VOH)_y$

X=1, Y=40	2.4	2.1	44.6
1, 30	3.2	2.8	45.2
1, 20	4.8	4.1	46.2
1, 10	9.1	7.5	49
1, 4	20	—	—
1, 1	50	33.6	107
10, 1	91	55.6	683

$(CFH=CH_2)_x/(VOH)_y$

X=1, Y=40	2.4	1.1	44.2
1, 30	3.2	1.4	45.6
1, 20	4.8	2.1	45.3
1, 10	9.1	4.0	47.6
1, 4	20	—	—
1, 1	50	21.3	89
10, 1	91	37.8	503

【0018】

コポリマー

コポリマー中の
のモル比

【表2】

コポリマー中の
含フッ素モノマー
単位のモル%

F-wt% Eq-W

$(CF_2=CFCF_2)_x/(VOH)_y$

* ぎて、担体樹脂の親水性化を達成できなくなる。

【0015】表1~表2にいくつかのコポリマーについて、そのコポリマー中の含フッ素モノマー単位のモル%、フッ素重量%(F-wt%)及び親水基当量(Eq-W)を示す。VOHはビニルアルコールである。

【0016】なお、本明細書における親水基当量(Eq-W)とは、コポリマーの分子量を、親水基の数で割った値である。以下に示した親水基当量は、次式により算出される。

$$Eq-W = \frac{A \cdot x + B \cdot y}{y}$$

式中、A・xは、含フッ素モノマーの分子量にそのモル数xをかけた値であり、一方、B・yは親水基含有モノマーの分子量にそのモル数yをかけた値である。

【0017】

【表1】

7

8

X=1, Y=40	2.4	3.1	46.0
1, 30	3.2	4.0	46.9
1, 20	4.8	5.8	48.9
1, 10	9.1	10.4	54.6
1, 4	20	—	—
1, 1	50	35.8	159
10, 1	91	47.2	1208

 $(CF_2=CCl_2)_x/(VOH)_y$

X=1, Y=40	2.4	2.0	46.6
1, 30	3.2	2.7	47.7
1, 20	4.8	3.8	50.0
1, 10	9.1	6.7	57
1, 4	20	—	—
1, 1	50	20.8	183
10, 1	91	26.3	1442

 $(CF_2=CFCl)_x/(VOH)_y$

X=1, Y=40	2.4	6.1	46.8
1, 30	3.2	7.9	48.0
1, 20	4.8	11.3	50.5
1, 10	9.1	19.6	58
1, 4	20	—	—
1, 1	50	59.0	193
10, 1	91	73.9	1543

【0019】担体樹脂の細孔内表面に親水性高分子を付着結合させるためには、例えば含フッ素親水性コポリマーを、アルコール、ケトン、エステル、アミドあるいは炭化水素のような有機溶媒中に溶解し、その溶液中に担体樹脂を浸漬するか、あるいはその溶液をスプレー又はローラーを用いたコーティング法により担体樹脂内にその溶液を含浸させた後、乾燥させる。担体樹脂に付着結合させる親水性高分子は、必ずしも担体樹脂全体である必要はなく、担体樹脂表面部、例えば、担体樹脂表面から深さ0.01～0.1mm程度の範囲であることができる。このようにして、親水性高分子が内表面に付着し、水が微細孔内に浸入することが可能となる親水性担体樹脂が得られる。担体樹脂に対する親水性高分子の付着量は、担体樹脂の親水性を高めるのに十分な量であればよく、使用する担体樹脂の多孔性等により変化するが、通常、親水性高分子の付着した担体樹脂の重量に対して、1.5～10重量%、好ましくは2～6重量%である。

【0020】また、親水性担体樹脂は、これに含フッ素モノマーと親水基に変換可能な酢酸ビニルのような疎水性モノマーからなるコポリマーの有機溶媒溶液を含浸させた後、乾燥し、次いでそのアセテート基の少なくとも一部を親水基に変換することにより製造することもできる。

【0021】前記のようにして得られる親水性担体樹脂は、親水性高分子が細孔内表面に膜状又は粒子状に結合している構造を有する。これにより細孔内には水及び各

種の水溶液が浸入できるようになる。親水性高分子の親水基当量を適度な範囲に規定し、高分子の水に対する溶解性をコントロールすることにより、高分子そのものの担体樹脂からの溶離を防ぐことできる。含フッ素親水性コポリマーの担体樹脂への付着結合力は、他の親水性高分子に比較して、そのコポリマー中のフッ素原子の作用によって強力なものとなり、その耐久性も安定した状態で長期間にわたって維持される。

【0022】本発明の触媒は、前記のようにして得られる細孔内表面に親水性高分子が付着結合した担体樹脂に、その親水性高分子を介して触媒金属を結合させる。触媒金属の結合法としては、化学めっき法、金属コロイド溶液を含浸させた後乾燥する方法、金属溶液を含浸させた後乾燥する方法等の従来公知の触媒金属担持方法を採用することができる。本発明の触媒担体は、その細孔内表面が親水性に形成されていることから、従来公知の方法を容易に採用することができる。本発明の触媒担体に対する金属の結合は、特に、化学めっき法により行うのが好ましく、以下、この方法について詳述する。

【0023】親水性高分子の付着結合された担体樹脂に対して化学めっき法により金属を結合させるには、担体樹脂に化学めっき用の予備処理を施した後、化学めっき処理を行う。これらの予備処理及び化学めっき処理の各工程は、従来公知の方法に従って行えばよい。即ち、予備処理工程においては、担体樹脂の細孔内表面に、化学めっきの触媒となる貴金属を付着させる。貴金属としては、パラジウムや、白金、金等が用いられるが、好まし

くはパラジウムである。この貴金属の付着方法としては、例えば、担体樹脂を塩化スズ(II)の水溶液に浸漬した後、水洗し、塩化パラジウム水溶液に浸漬し、次いで水洗する方法を採用することができる。このような化学めっき用の予備処理はよく知られている技術である。

【0024】次に、前記のようにして化学めっき用の予備処理を行った担体樹脂は、これを化学めっき液中に浸漬して化学めっき処理を施す。化学めっき液は、一般的には、金属、還元剤、錯化剤、緩衝剤、安定剤等を含む。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリン、ヒドラジン等が採用され、錯化剤や緩衝剤としては、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミン、酒石酸ナトリウム・カリウムなどが採用される。

【0025】めっき用金属は触媒金属として作用するので、このような金属としては後記する各種のものが挙げられ、好ましいめっき用金属としては、例えば、金、銀、白金、ロジウム、ニッケル、コバルト、タングステン、銅、亜鉛、鉄等の各種の金属や、それらの合金を挙げることができる。担体樹脂に合金を結合させる場合には、めっき液に添加する金属塩として、所望する合金に対応する成分組成の金属塩を用いればよい。担体樹脂に対して白金や金、それらの合金、あるいはその他の化学めっきにより結合させるのが困難な金属を結合させるには、担体樹脂に対して、コバルトやニッケル、銅等の化学めっきにより容易に結合し得る金属をあらかじめ結合させ、次いでこの担体樹脂に対して化学めっき処理や電気めっき処理を行うのが好ましい。

【0026】担体樹脂に対して白金又は白金を含む合金を化学めっきにより結合させる場合、還元剤として塩酸ヒドラジンを使用することにより、容易に化学めっき処理を実施することができる。還元剤として塩酸ヒドラジンを用いる場合には、白金合金、例えば、白金-イリジウム、白金-ロジウム等の金属を容易に結合させることができる。白金イオンを含む化学めっき液の代表的成分組成を示すと次の通りである。

塩化白金酸 : $3 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$ モル/l

塩酸ヒドラジン : 0.1 ~ 0.3 モル/l

pH : 3 ~ 4

温度 : 30℃ ~ 40℃

【0027】また、本発明で用いる化学めっき法としては、複合めっき法を採用することもできる。この複合めっき法は、金属の酸化物や、窒化物、炭化物等の微粉末を含有する金属を付着させる方法で、めっき液としてそれら微粉末を均一に分散させたものを用いる。

【0028】触媒金属としては、従来公知の各種のもの

が用いられ、一般的には遷移金属が用いられる。このような触媒金属としては、例えば、Cu、Ag、Zn、Cd、In、Ti、Zr、Sn、Sb、Bi、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等各種の金属を挙げることができる。これらの金属又はその合金は、前記したような化学めっき法等の金属担持法により担体樹脂に結合させることができる。また、触媒金属は、金属状態であることができる他、酸化物や硫化物等の各種の化合物形態であることができる。化合物形態の触媒金属は、担体樹脂に結合された金属に、所望する化合物形態に対応するガス状や液体状の反応剤を反応させることによって得ることができる。触媒金属の担持量は、金属換算量で、全触媒に対し、0.005 ~ 5 wt %、好ましくは0.1 ~ 1 wt %である。触媒金属は、担体樹脂の少なくとも表面部、好ましくは、表面から0.01 ~ 0.1 mmまでの深さの範囲に分布させるのがよい。触媒金属が担体樹脂の表面のみに存在させると触媒金属が担体樹脂表面から脱離しやすくなり、一方、担体樹脂の表面から余りにも深い位置に存在させても、触媒活性は格別向上しない。触媒の平均細孔径は、0.01 ~ 10 μm、触媒の空孔率は10 ~ 95 %の範囲であることができる。

【0029】本発明の金属含有触媒は、通常、固定床方式の反応装置に充填使用される。例えば、本発明の触媒は、これを原料供給口と処理物排出口を有する容器内に充填することにより、構造の簡単な触媒反応装置を得ることができる。また、多孔質容器内に触媒を充填することによっても、構造の簡単な触媒反応装置とすることができる。このような装置の場合は、これを被処理液中に沈め、被処理液をその多孔質容器壁から内部に透過させ、触媒と接触させることによって触媒反応を行うことができる。反応容器の材質は、フッ素樹脂、フッ素樹脂を表面にコーティングしたプラスチック、金属、又はセラミックス、ステンレススチール等の耐食性の材料からなるものが好ましい。本発明の触媒及び触媒反応装置は各種の触媒反応に適用することができ、特に、水中や、親水性有機溶剤中、水と有機溶剤との混合物中での触媒反応や、水蒸気/水系での触媒反応、水蒸気中での触媒反応、ガス中での触媒反応等に対して有利に適用される。

【0030】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、担体樹脂に関する特性は以下のようにして求めた。

(1) 空孔率

親水性高分子を付着結合させる以前の担体樹脂の空孔率はその密度を測定して得た。担体樹脂(ポリテトラフルオロエチレン)の密度は2.2 g/cm³である。空孔率は以下の式を用いて算出した。

空孔率 = (2.2 - サンプル密度) ÷ 2.2 × 100
親水性高分子を付着結合させた後の担体樹脂の空孔率の計算においては、密度として2.2 g/cm³の替りに2.1 g/cm³を採用した。

(2) 耐熱性

耐熱性は担体樹脂を試験温度に制御した空気オープン中に所定時間置いた後、親水性を下記に従って測定することにより求める。

(3) 耐酸、耐アルカリ及び耐溶剤性

担体樹脂を液中に浸漬し、乾燥した後の担体樹脂について、その親水性を下記に従って測定する。

(4) 親水性

初期親水性は高さ5 cmのところから水滴を担体樹脂表面に落とし、水滴が吸収されるまでにかかる時間を測定することにより求める。親水性は次のように評価する。

A: 1秒以内に吸収

B: 自然に吸収

C: 加圧してのみ吸収

D: 吸収されないが接触角は減少

E: 吸収されない。即ち、水を撥ねる。このE評価は多孔性フッ素樹脂に特有である。

【0031】参考例1

テトラフロロエチレン/ビニルアルコール共重合体(テトラフロロエチレン/ビニルアルコール共重合体のケン化合物; ケン化度100%; フッ素含量27重量%; 水酸基含量14.5ミリモル/g)の2gを1リットルのメタノールに溶かし、0.2重量%メタノール溶液を調製した。空孔率80%の多孔質フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン)からなる円柱状ペレット(直径: 3 mm、長さ: 5 mm)を上記メタノール溶液中に浸漬して含浸した後、50℃で5分間乾燥した。同様な工程を*

* 5回繰返し、親水性がA評価の親水性多孔質樹脂ペレットを得た。このものの空孔率は70%、細孔直径は0.2 μmであった。耐熱温度120℃において、この良好な親水性は24時間後も維持されていたが、135℃においては親水性は失われた。

【0032】また、このペレットを水中に浸漬したところ、水中への物質の溶解は起らなかった(コポリマーの溶出なし)。沸騰水中に浸漬した場合も変化は見られなかった。上記のペレットは、12規定塩酸(室温)や1規定塩酸(80℃)などの酸に対し高い耐酸性を示し、また、5規定水酸化ナトリウム(室温)や1規定水酸化ナトリウム(80℃)などのアルカリに対しても高い耐アルカリ性を示した。

【0033】参考例2

テトラフロロエチレン/酢酸ビニルコポリマーをメチルエチルケトンに溶かし、0.3重量%溶液を調製した。参考例1で示した樹脂ペレットを上記溶液で含浸した後、60℃で5分間乾燥した。同様な工程を5回繰返した。得られたペレットをナトリウムメトキシド含有エタノール中に浸漬して30分加熱処理してケン化を行った後、ケン化処理した親水性ペレットを水洗した。このペレットは実施例1のペレットと同様な特性を示した。

【0034】参考比較例1

実施例1で示したペレットを界面活性剤としての5重量%のイソプロパノール(3M社製 FC-93)で20分間含浸し、次いで室温で乾燥して親水性ペレットを得た。このペレットの安定性は悪く、このペレットを水中に浸漬するだけでその親水性は失われた。

【0035】(耐熱性) 参考例1で得た親水性ペレットを以下の温度、時間で加熱処理した後、親水性試験を行ったところ、次の結果を得た。

温度	時間	親水性試験結果
100℃	30時間	A
120℃	5時間	B(60秒後に吸収)
120℃	24時間	B(60秒後に吸収)
120℃	48時間	B(120秒後に吸収)
120℃	2時間	C又はD
150℃	24時間	D
200℃	1時間	D

【0036】(耐酸化性) 参考例1で得た親水性ペレットを以下に示す酸化条件下に以下に示す時間浸漬した*

酸化剤	温度	時間	親水性試験結果
1N塩酸	80℃	2時間	A
3N硝酸	室温	350時間	A
12N硝酸	室温	1時間	A

【0037】(耐アルカリ性) 参考例1で得た親水性ペレットを以下に示すアルカリ性条件下で以下に示す時間浸漬した後、親水性試験を行ったところ、以下の結果を得た。

アルカリ	温度	時間	親水性試験結果
1N水酸化ナトリウム	80℃	1時間	A
1N水酸化ナトリウム	80℃	5時間	D

【0038】実施例1

空孔率：80%、平均細孔径：0.2 μ mの多孔質フッ素樹脂ペレット（ポリテトラフルオロエチレンペレット、直径3mm、長さ：5mm）をアセトンに5分間浸して脱脂洗浄する。テトラフルオロエチレン/ビニルアルコール共重合体（テトラフルオロエチレン/酢酸ビニル共重合体のケン化物、ケン化度：100%、フッ素含有率：27重量%、水酸基含有率14.5mmol/g）の2gをメチルアルコール1リットルに溶解し、この溶液を脱脂洗浄した上記ペレットに含浸させ、60℃で5分間乾燥させた後水に浸した。このペレットを、塩酸で酸性にした塩化スズ（II） SnCl_4 の水溶液に室温で2分間浸して、 Sn （II）イオンを表面に吸着させ、水洗する。次に、塩化パラジウム PdCl_2 の酸性水溶液にこのペレットを室温で2分間浸し、微量のパラジウムを表面に析出させ、水洗する。その後、80℃に保った無機電解ニッケルめっき浴（株）高純度化学研究所製、N1-201）に1分間浸し、ペレットをニッケルめっきした。このペレットにおけるニッケル含有率は1.0wt%であった。

【0039】実施例2

実施例1で示したペレットをアセトンに5分間浸して脱脂洗浄する。テトラフルオロエチレン/ビニルアルコール共重合体（テトラフルオロエチレン/酢酸ビニル共重合体のケン化物、ケン化度：100%、フッ素含有率：27重量%、水酸基含有率14.5mmol/g）の2gをメチルアルコール1リットルに溶解し、この溶液を脱脂洗浄した上記ペレットに含浸させ、80℃で5分間乾燥させた後水に浸した。このペレットを、塩酸で酸性にした塩化スズ（I） SnCl_4 の水溶液に室温で2分間浸して、 Sn （II）イオンを表面に吸着させ、水洗する。次に、塩化パラジウム PdCl_2 の酸性水溶液にこのペレットを室温で2分間浸し、微量のパラジウムを表面に析出させ、水洗する。0.9gの塩酸ヒドラジンを溶かした100mlの水溶液に塩化白金酸6水和物0.26gを加えためっき液に、このペレットを40℃で120分間浸漬して白金めっきした。このペレットにおける白金含有率は0.5wt%であった。

【0040】実施例3

実施例1で得られたニッケルめっきされたペレットを、85℃に保った無機電解金めっき浴（株）高純度化学研究所製、K-24N）に30分浸し、金めっきをした。このペレットにおける金含有量は0.1wt%であり、ニッケル含有量は0.1wt%であった。

【0041】次に、実施例2で得られた白金めっきペレ

ットの耐熱性、耐アルカリ性及び耐酸性の評価を以下のように行った。

（耐熱性）260℃で5時間加熱しても、めっき付着強度及びペレットには全く変化が見られなかった。

（耐アルカリ性）1N水酸化ナトリウム中で80℃、12時間加熱しても、めっき付着強度及びペレットには全く変化が見られなかった。

（耐酸性）12N硝酸中で、室温、12時間保持しても、めっき付着強度及びペレットには全く変化が見られなかった。

【0042】実施例4

図1に示す触媒装置を用いて、水中に含まれるアンモニアの接触分解反応を行った。図1に示した触媒反応装置はポリテトラフルオロエチレン製のもので、容器本体1とそれに付設した原料供給管2と、処理物排出管3を備えたもので、その容器内部には、実施例2で得た白金めっきペレットFをネットの袋に入れて充填した。この触媒反応装置に、ライン4を介して、10wt%のアンモニアを含む水溶液を200℃に加熱した気/液混合物の状態で導入し、ライン5を介して処理物を排出した。この場合の反応条件は以下の通りである。

（1）反応温度：200℃

（2）反応圧力：1.5kg/cm²G

（3）反応時間：10分

以上のようにして、水溶液中のアンモニアを分解したところ、48時間目での処理液中のアンモニア濃度は0.001wt%であった。

【0043】

【発明の効果】本発明の触媒は、多孔質フッ素樹脂担体の少なくとも表面部に多量の触媒金属を親水性高分子を介して強固に付着結合させた構造を有するもので、その細孔内部は親水性を有する。従って、本発明の触媒を用いることにより、水や親水性有機溶媒中あるいはそれら液体の蒸気中に含まれている反応成分の触媒反応を円滑に進行させることができる。しかも、本発明の触媒は、耐アルカリ性、耐酸性にすぐれており、その触媒寿命は長い。

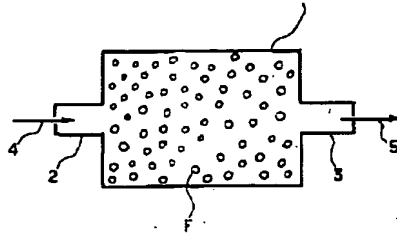
【図面の簡単な説明】

【図1】触媒反応装置の構造図を示す。

【符号の説明】

- 1 容器本体
- 2 原料供給管
- 3 処理物排出管
- F 触媒

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 冲野 浩一
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パンゴアテックス株式会社内